

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-37927

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 F 136/06  
2/06  
4/70

識別記号

MPT  
MAZ  
MFG

庁内整理番号

8416-4J  
7107-4J  
7921-4J

⑭ 公告 平成2年(1990)8月28日

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 補強ポリブタジエンの製造法

⑯ 特 願 昭57-125063

⑰ 公 開 昭59-15415

⑱ 出 願 昭57(1982)7月20日

⑲ 昭59(1984)1月26日

⑳ 発 明 者 前 原 信 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉑ 発 明 者 宇 多 田 紀 文 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒ 発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉓ 発 明 者 芦 高 秀 和 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分  
子研究所内

㉔ 発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社  
東京本社内

㉕ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
審 査 官 中 島 庸 子

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、ついで1, 2重合する方法において、

- (a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当たり20ミリモル以下の割合の二硫化炭素とを混合し、
- (b) 得られた混合液中の水分の濃度を調節し、
- (c) 得られた溶液にシス-1, 4重合触媒の成分であるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成した後、
- (d) シス-1, 4重合触媒の他の成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、
- (e) 得られた重合反応混合液中に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の成分である一般式

AIR<sub>3</sub>

(ただし、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基である。)で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰n-ヘキサン不溶分5～30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95～70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させ、

- (f) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加して1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得し、
- (g) 残部の未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる、

ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分 5~30重量%と沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分 95~70重量%とからなる補強ポリブタジエンゴムの製造法に関するものである。

1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の存在下に重合して得られるシス-1, 4ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の原料として大量に製造されている。シス-1, 4ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐摩耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからの製品よりも優れていることが、シス-1, 4ポリブタジエンの大量に使用されている理由の一つである。しかしながら、シス-1, 4ポリブタジエンは、これから得られたゴム製品の引裂強度が小さく、耐屈曲亀裂成長特性が小さいという欠点を有している。

このシス-1, 4ポリブタジエンの有する欠点を改良したポリブタジエンゴムとして、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の存在下に重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、続いて1, 2重合触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合することによって得られる新規なポリブタジエンが提案された(特公昭49-17666号公報)。

上記公報には、加硫すると引裂強度が大きく耐屈曲亀裂成長特性が優れたポリブタジエンの製造実験例が記載されている。

しかし、上記公報に記載されているポリブタジエンの製造法は、1, 2重合触媒の一成分として二硫化炭素を用いる方法であり、この二硫化炭素は1, 2重合槽に添加されており、重合反応終了後二硫化炭素を1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒と、特に1, 3-ブタジエンと蒸留によつては完全に分離することが困難であり、一方、二硫化炭素は水分の不存在下にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物と接触すると、特にコバルト化合物の共存下では、副反応を起こしやすく、この副反応で生成する副反応生成物が1, 3-ブタジエンのシス-1, 4重合を著るしく阻害するため、二硫化炭素の取扱いがむづかしく、また、

1, 2重合槽内にポリマーが付着しやすいため長時間の連続運転が困難であり、そのため前記ポリブタジエンの製造を実用化することが困難であった。

そこで、この発明者らは、上記の優れた物性を有するポリブタジエンゴムの連続的な製造法を提供することを目的として鋭意研究した結果、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、ついで1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当り20ミリモル以下の割合の二硫化炭素とを混合し、

(b) 得られた混合液中の水分の濃度を調節し、

(c) 得られた溶液にシス-1, 4重合触媒の一成分であるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成した後、

(d) シス-1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合液中に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式  $\text{AIR}_3$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基である。)

で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分 5~30重量%と沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分 95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させ、

(f) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加して1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得し、

(g) 残部の未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離するこ

となく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる、ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造法に関するものである。

この発明の方法によれば、シス-1, 4重合時の重合系に二硫化炭素を存在させるにも拘らず、シス-1, 4重合は悪影響を受けずむしろシス-1, 4重合触媒の活性が向上し、シス-1, 4重合時のゲルの生成を抑制することができ、シス重合槽内へのポリマー（ゲルを含む）の付着を抑制することができ、さらに、1, 2重合槽においてすでに二硫化炭素の濃度が均一になっているため、1, 2重合触媒による1, 3-ブタジエンの重合反応が均一となり、シス重合と1, 2重合との全体の連続重合時間をのばすことができる。さらに、この発明の方法によれば、重合反応終了後に二硫化炭素を分離除去する必要があるため、二硫化炭素の分離除去設備が不要となり、二硫化炭素を再循環して使用することができる。

この発明の方法においては、(a)工程において、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当たり20ミリモル以下の割合、好ましくは0.01~10ミリモルの割合の二硫化炭素とを混合することが必要である。混合する1, 2重合触媒の成分である二硫化炭素の量が前記の量より多くても、1, 2重合触媒の重合活性は向上せずむしろ二硫化炭素の未回収量が増大するので好ましくない。

前記の不活性有機溶媒としては、シス-1, 4ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化物、例えば塩化メチレン、クロルベンゼンなどが挙げられる。

不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの割合は、不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が3~40重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(b)工程において、前述のようにして得られた混合液中の水分の濃度

を調節する。この発明の方法において、混合液中に既に所定量の水が存在する場合には次の(c)工程に移ることができる。水分は、混合液1ℓ中に0.5~5ミリモルの濃度で含有されることが好ましい。水分の濃度を調節する方法としては、それ自体公知の方法が採用できる。

この発明の方法においては、溶液中の水分の濃度を調節した後、(c)工程において、得られた溶液にシス-1, 4重合触媒の成分であるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成する。

この発明において、前記の方法によってハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を、コバルト化合物の不存在下に熟成することが必要であり、これによつて、シス-1, 4重合触媒の活性が向上し、シス重合時のゲルの生成を抑制することができ、シス重合槽内へのポリマー（ゲルを含む）の付着を抑制することができ、このためシス重合だけでなく1, 2重合も含めた全体の連続重合時間をのばすことができる。前記の熟成効果は、熟成後の溶液中に水分を入れないようにすると顕著である。1, 3-ブタジエンを含有しない混合液を熟成しても、あるいはハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のかわりにコバルト化合物を添加した混合液を熟成しても熟成の効果は小さく、シス重合槽内へのポリマーの付着を抑制することはできない。

ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を熟成する時間は、1分間以上、好ましくは2分~2時間であり、熟成する温度は10~80℃、特に10~50℃が好ましい。熟成する時間が1分間より少ないと、熟成の効果が小さくなる。

シス-1, 4重合触媒の成分である前記のハロゲン含有の有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げることができる。これらのうちでもモノクロライドが好ましい。前記のハロゲン含有の有機アルミニウム化合物の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルが好ましい。

1, 3-ブタジエンおよび水分を含有する不活

性有機溶媒溶液にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を熟成した後、好ましくは得られた熟成溶液を10℃以下に冷却した後、(d)工程において、シスー1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶

液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシスー1, 4ポリブタジエンを生成させる。  
シスー1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物は、使用する不活性有機溶媒に可溶なものであればどのようなものでもよい。例えば、この

ようなコバルト化合物としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどのコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のよ

うなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げるができる。

コバルト化合物の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。  
また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比(Al/Co)は5以上、特に15以上であることが好ましい。  
この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間(重合槽内での平均滞留時間)は10分~10時間の範囲が好ましい。また、シス重合はシス重合反応槽にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合反応槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合反応槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シスー1, 4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{トルエン}}$ が1.5~8、特に1.5~5であるシスー1, 4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{トルエン}}$ を適当な値とするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはエチレン、プロピレン、ブテン-1などのα-オレフィンを使用することができる。また、

シス重合時のゲルの生成をさらに抑えるために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、(e)工程において、シス重合工程で得られたシスー1, 4ポリブタジエン、シスー1, 4重合触媒および二硫化炭素を含有する重合反応混合液に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、得られた溶液を攪拌混合して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げるができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシスー1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけにする条件を選ぶこともできる。また、1, 2重合に用いる二硫化炭素の量が(a)工程で混合した二硫化炭素の量だけでは不十分であるときには、(e)工程よりも前の工程において、例えば、(b)工程の水分の濃度を調節するときに追加の二硫化炭素を加えてもよい。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温

度は、 $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、特に $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分～10時間の範囲が好ましい。また、1，2重合は1，2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1，2重合に用いる重合槽としては、1，2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいので、特公昭40-2645号公報に記載されているような掻取り部材を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1，2重合の際、重合系における1，3-ブタジエンの濃度は3～35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(f)工程において、前記の(e)工程：1，2重合工程で得られたポリブタジエンゴム、未反応の1，3-ブタジエン、二硫化炭素、コバルト化合物、有機アルミニウム化合物および不活性有機溶媒を含有する重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、トリス（ノニルフェニル）ホスファイトのような亜リン酸エステルあるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。特に好ましい重合停止剤としては、亜リン酸エステルが挙げられる。これらは、単独で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールや不活性有機溶媒に混合して添加してもよい。

1，3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラツシュ（水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして溶媒を蒸発除去する）し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンゴムには、1，3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する

方法などによつて、老化防止剤を配合することが好ましい。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンゴムは、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分が5～30重量%であり、沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分が95～70重量%であり、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分の融点が $180\sim 215^{\circ}\text{C}$ である。

この発明の方法においては、(g)工程において、重合反応混合物から固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1，3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物（通常回収溶剤といわれる）から、蒸留によつて、二硫化炭素と1，3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1，3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

前記の蒸留の際に、使用した不活性有機溶媒が二硫化炭素よりも、非常に高い沸点を有している場合には、例えば、2つの蒸留塔を用いて、第1の蒸留塔によつて大部分の二硫化炭素を含有する1，3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によつて場合により少量の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によつて、または1つの蒸留塔を用いて、1，3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によつて、二硫化炭素と他の2成分、特に1，3-ブタジエンとを分離することなく、二硫化炭素を含有する1，3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

あるいは、使用した不活性有機溶媒が二硫化炭素に近い沸点を有している場合（例えば、不活性有機溶媒として塩化メチレンを用いた場合）には、第1の蒸留塔によつて場合により少量の二硫化炭素を含有する1，3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によつて大部分の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によつて、または、1つの蒸留塔によつて、1，3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によつて、二硫化炭素と他の2成分、特に不活性有機溶媒とを分離することなく、二硫化炭素を含有する1，3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これら

を前記の(a)工程に循環させる。

上記のようにして回収された1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とは、補充の1, 3-ブタジエンと混合して使用される。

以下、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンよりも高い沸点を有する溶媒を用いた一態様を示す第1図のフローシートを用いて、この発明をさらに説明する。ただし、この発明は以下の記載に限定されるものではない。

第1図において、フレッシュ1, 3-ブタジエンタンク1から導管20により送入された1, 3-ブタジエンと、精製された回収溶剤タンク2から導管21により送入された精製された回収溶剤(1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液)とが混合機3にて混合される。得られた混合液は導管22を経て混合機4に導かれる。混合液には、導管23から適当量の水が供給され、導管24から場合により補充の二硫化炭素が供給される(図面には示していないが、補充の二硫化炭素は導管31中に供給してもよい)。混合機4において1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液と水と、場合により補充の二硫化炭素とは均一に混合された後、導管25を経て熟成槽5に導かれる。水分の濃度を調節した混合液には、導管26からハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が供給される。熟成槽5では、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液が、コバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成される。熟成槽5にて熟成された混合液は、導管27を経てシスー1, 4重合槽6に供給される。また、前記シスー1, 4重合槽6には、導管28からシクロオクタジエンのような分子量調節剤が、導管29からジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(TPL)のようなゲル防止剤が、導管30からコバルト化合物がそれぞれ供給される。シスー1, 4重合反応槽6では、溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシスー1, 4ポリブタジエンを生成させる。

シスー1, 4重合槽6で得られた重合反応混合液は、導管31を経て1, 2重合槽7に供給される。また、前記の1, 2重合槽7には、導管32からコバルト化合物が、導管33から一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物がそ

れぞれ供給される。得られた溶液を攪拌混合して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。1, 2重合槽7中で1, 3-ブタジエンを重合するさいに、不活性有機溶媒に不溶なポリマーが析出してき、かつ得られる重合反応混合物が高粘度となるため、1, 2重合槽としては撹取り部材を備えた攪拌機付きの重合槽が好適に使用される。

1, 2重合槽7で得られた重合反応混合物は、導管34を経て重合停止槽40に供給され、ついで導管36を経て補強ポリブタジエンゴム分離装置8に供給される。また、前記の重合反応混合物には、重合停止槽40において導管35から重合停止剤を供給して1, 3-ブタジエンの重合を停止する。前記の補強ポリブタジエンゴム分離装置8としては、それ自体公知の装置、例えばスチームストリップパーと濾過器とを組合せた装置が使用される。補強ポリブタジエンゴム分離装置8によつて、重合反応混合物から、固形分である補強ポリブタジエンゴム9と、未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する液体の混合物とが分離される。

補強ポリブタジエンゴム分離装置8によつて固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離した残部の前記の液体の混合物は、導管37を経て蒸留装置10に供給される。この蒸留装置10(1つの蒸留塔でもよく、2つの蒸留塔でもよい)によつて二硫化炭素と1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物が留分として分離され、これらは導管38を経て、精製された回収溶剤タンク2に供給される。

また、蒸留装置10から高沸点物11が分離除去される。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は、2gの補強ポリブタジエンゴムを200mlのn-ヘキサンに室温で溶解させた後、不溶分を4時間ソクスレー抽出器によつて抽出し、抽出残分を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものであ

る。また、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られた  $n$ -ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分から  $n$ -ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4 重合後のポリブタジエンのシス-1, 4 構造含有率は赤外吸収スペクトル (IR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の 1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル (NMR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計 (DSC) による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4 重合後のポリブタジエンの極限粘度  $[\eta]$  については  $30^{\circ}\text{C}$ 、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン不溶分の還元粘度  $\eta_{sp}/C$  については、 $135^{\circ}\text{C}$ 、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、株式会社日立製作所製の蛍光光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモルブ 102 を用いて測定し、算出した。

#### 実施例

1, 3-ブタジエンを 23.7 重量%、二硫化炭素を  $10\text{mg}/\ell$  の濃度で含有するベンゼンの溶液から脱水塔により水分を除き、得られた溶液に水分を  $38\text{mg}$  (2.1 ミリモル)  $/\ell$  の割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を内容積  $20\ell$  の攪拌翼付熟成槽に毎時  $50\ell$  の割合で供給し、ジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時  $25.1\text{g}$  (209 ミリモル) 混入し、混合液を  $35^{\circ}\text{C}$  で 25 分間 (平均滞留時間) 熟成した。得られた熟成液を、 $-4^{\circ}\text{C}$  に冷却後、内容積  $20\ell$  のリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度調節用のジャケットを備え、 $-10^{\circ}\text{C}$  の  $\text{CaCl}_2$  水溶液を該ジャケットに循環させたシス-1, 4 重合槽に毎時  $50\ell$  の割合で供給し、コバルトオクトエートを毎時  $265\text{mg}$  (0.77 ミリモル)、1,5-シクロオクタジエンを毎時  $60.5\text{g}$  (0.561 モル)、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネートを毎時  $6.98\text{g}$  (13.4 ミリモル) 供給し、重合温度  $40^{\circ}\text{C}$ 、平均滞留時間 25 分間にて 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合した。このシス-1, 4 重合による 1 時間当りのポリブタジエン生成量は  $3.60\text{kg}$  で

あり、このポリブタジエンは、シス-1, 4 構造含有率が 98% 以上であり、 $[\eta]$  (固有粘度、 $30^{\circ}\text{C}$ 、トルエン中) が 2.0 であり、200 メツシュの金網を用いて測定したゲル分が 0.01% 以下であった。

シス-1, 4 重合槽で得られた重合反応混合液をシス-1, 4 重合槽と同じ型の重合槽である 1, 2 重合槽に毎時  $50\ell$  の割合で連続的に供給し、トリエチルアルミニウムを毎時  $27.2\text{g}$  (239 ミリモル)、コバルトオクトエートを毎時  $838\text{mg}$  (2.36 ミリモル) 供給し、重合温度  $40^{\circ}\text{C}$ 、平均滞留時間 25 分間にて攪拌混合下に 1, 3-ブタジエンを 1, 2 重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これにトリス (ノニルフエニル) ホスファイト (TNP) をコバルトオクトエートに対して 2 倍モル、さらに少量の水を混入して重合を停止した。この混合物を攪拌翼付の溶剤蒸発槽 (スチームストリップパー) に毎時  $120\ell$  で供給し、熱水および  $4\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$  の飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑 (クラム) とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴムを得た。

22 時間連続的に重合して、重合時間 (平均滞留時間) 1 時間当たり平均  $4.09\text{kg}$  の補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分が 12.0% であり、この沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分は融点が  $206^{\circ}\text{C}$  であり、還元粘度  $\eta_{sp}/C$  ( $135^{\circ}\text{C}$ 、テトラリン中) が 2.0 ( $\text{dl}/\text{g}$ ) であり、1, 2-構造含有率が 92.9% であり、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分はシス-1, 4 構造含有率が 97.0% であり、 $[\eta]$  が 2.1 であつた。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時  $50\ell$  の割合で 30 分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかきおとし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シス-1, 4 重合槽では  $13\text{g}$  (うちゲル分が  $2\text{g}$ ) であり、1, 2 重合槽では  $90\text{g}$  であつた。

一方、蒸発槽から蒸発した溶媒は冷却凝縮して水相と溶剤層とに分離後、得られた溶剤 (回収溶

